

魚類のシュウ酸代謝に関する研究—I.

魚類肉質中シュウ酸含量の経年消長と温度変動による影響に関する考察

保田正人・山添義隆*・石原 忠

Studies on the Metabolism of Oxalic Acid in Fish Muscle— I .

Seasonal Variations and Influence of Temperature on

Oxalic Acid Content in Fish Muscles

Masato YASUDA, Yoshitaka YAMAZOE and Tadashi ISHIHARA

In the foregoing study on the formation of oxalic acid in fishes, there was found a remarkable variation in the oxalic acid content according to the varieties of fishes and seasons. For the thorough investigation of the cause, a year-long observation of the oxalic acid contents was conducted on MUTUGORO (*Boleophthalmus pectinirostris*) and WARASUBO (*Odontamblyops rubicundus*) in which influences of seasonal changes are very remarkable. Again, using the loach (*Misgurnus anguillicandatus*), the carp (*Cyprinus carpio*) and the crucian (*Carassius auratus*), similar variations were observed on the artificially changed conditions of breeding temperatures ranging from 27°C to 5°C. The results suggested that the oxalic acid content was very high during summer, cases giving 120 mg% in the case of MUTUGORO and 40 mg% in the case of WARASUBO, and lowest in both cases in March in winter. The patterns of the variations in the contents in both the species were very similar, but no seasonal variation could be found in migratory fishes. This fact was observed also in the case of artificial variation of temperature, with a correlation between the content and the temperature. From these results, it was conjectured that there is a great probability that the oxalic acid contents in fish muscles depend upon the state of activities in temperature-environments.

筆者らは、魚類の体内でのシュウ酸生成機構の研究に際し^{1,2)}、魚類によってはシュウ酸含量に著しい差があり、また同種でも時期をことにするとムツゴロウ *Boleophthalmus pectinirostris* とワラスボ *Odontamblyops rubicundus* では著しく含有量に変動を生ずることを見出した。ムツゴロウ、ワラスボは共にハゼ科に属する魚で、その分布が極めて限定されており、本邦では有明海北部地区の水底泥中に棲息し、干潟で活動する特殊なものである。

その生態についてはすでに多くの研究が行なわれているが、生理特に生理化学的分野に

* 佐賀短期大学

ついでに殆んど知られていない。棲息状況が淡水ではあるがムツゴロウ類に類似するドジョウ *Misgurnus anguillicandatus* についても同様のことが云える。

前述の様な差が産卵期或は水温による活動量に主原因があるとすれば、他の魚種についても同様の結果が得られると考えられるので、この期別含量の変動原因の検討を目的としてシュウ酸含量の周年消長を測定し、更にドジョウ、コイ *Cyprinus carpio* 及びフナ *Carrassius auratus* を用い人為的に飼育温度を変えた場合のシュウ酸含量の変動を測定し比較検討した。

実験方法及び成績

1. 試料及びシュウ酸定量法

ムツゴロウ、ワラスボは佐賀県竜王附近の有明海深部干潟で、ドジョウは柳川附近で採取し、生体を直ちに分析に供した。また、飼育実験には長崎市内の養魚場より入手したコイ、フナ及び前述のドジョウを使用した。

シュウ酸の定量法は比色法、薄層クロマトグラフ法、滴定法など若干知られている。

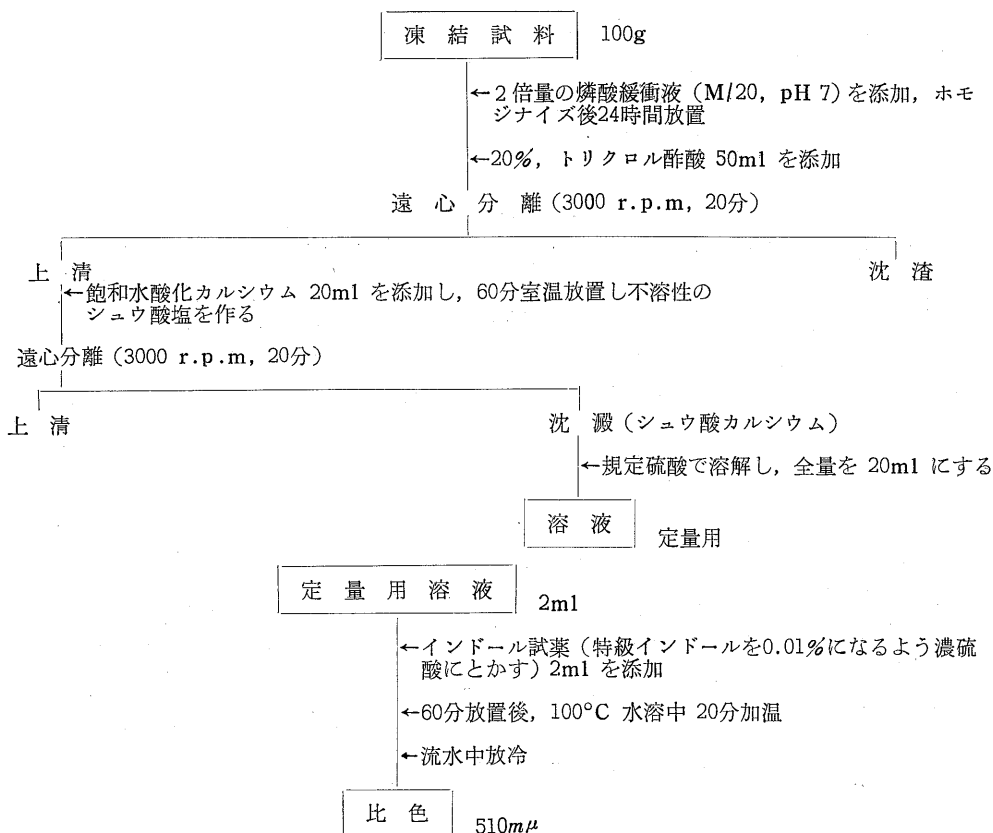


Fig. 1. シュウ酸の分離, 定量法
(BERGERMAN & ELLIOT・山添変法)

本実験においては Fig. 1 に示す如く、BERGERMAN & ELLIOT 法³⁾ を山添が若干改変した変法により比色定量した。この方法によれば原法よりも試薬濃度が稀薄ですみ、また呈色安定度が得やすい利点がある。

2. 月別シュウ酸含量の変動

Table 1. ムツゴロウ, ワラスボの月別シュウ酸含有量 (mg%)

月別	試料		ムツゴロウ				ワラスボ				
	試料番号	気温 °C	水温 °C	1	2	3	4	1	2	3	4
4		13.8	15.2	2.0	2.0	2.0	2.1	0.5	0.6	0.5	
5		18.3	19.8	3.0	3.1	3.0		1.0	1.0	1.0	
6		22.3	23.6	16.0	16.0	16.0		3.8	4.2	4.3	
7		26.5	27.5	80.9	81.1	80.0		14.0	14.0	13.9	
8		27.0	28.9	120.0	120.0	121.9	121.0	40.0	40.9	40.2	
9		23.1	26.0	101.5	100.0	101.4		17.6	17.8	16.6	17.3
10		17.3	21.3	60.9	60.0	61.2		9.0	9.1	10.0	
11		12.3	16.6	13.9	13.7	12.0	13.7	6.0	6.5	6.4	
12		7.2	11.6	9.0	11.9	9.2	9.0	0.7	0.6	0.8	0.7
1		4.7	8.4	6.1	6.0	6.5	6.1	0.7	0.6	0.7	
2		5.7	8.2	2.0	3.9	0.9	2.1	0.6	0.5	0.7	
3		8.9	10.7	2.0	2.0			0.6	0.6	0.6	

ムツゴロウ, ワラスボを一年間を通じて毎月分析した。結果を Table 1 に示す。

各回の分析日は試料入手の都合上同日に行なえず若干の変動がある。尚、気温は佐賀地区有明海沿岸の測定値がなかった為、佐賀市の測候所調査による平均月別気温をかかげ、水温も棲息帯である干潟泥土温の測定が行なえなかったため佐賀県鹿島市の水産養殖場における干・満潮時の平均月別水温を記載した。従って、供試魚入手時の気温、水温とは必ずしも一致していないが、生体の生理的機能よりみて、差程の影響を与えるものではないと考える。

この分析結果より、両者共8月に最高含量を示し、3月に最低となっているが、その高低比は60:

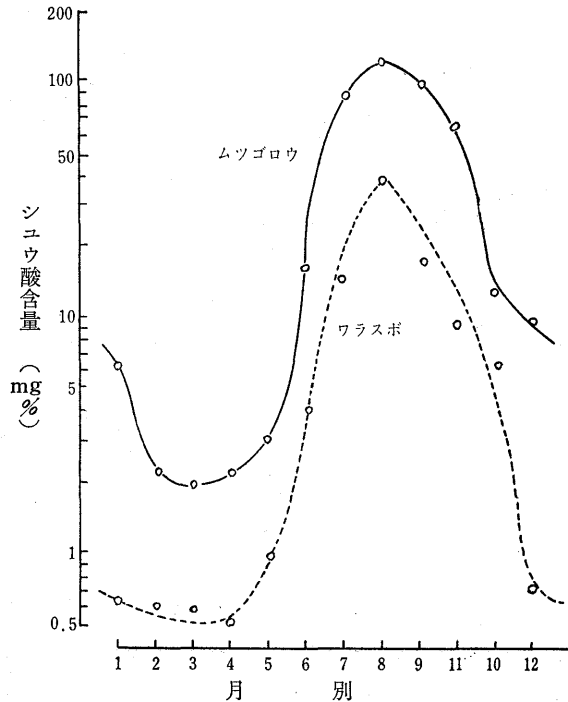


Fig. 2. ムツゴロウ, ワラスボのシュウ酸平均含量の周年消長

1に達し、絶対量の差ではムツゴロウの 120mg%, ワラスボで 40mg%を認めた。

月別平均含量の対数を取り月別含量の変動を図示すると Fig. 2 の如く、両者の周年変動曲線の様相は極めて類似したものとなっているが、わずかにワラスボでは夏期の変動がやゝ鋭い変化となっている。

3. 魚類によるシュウ酸含量の相違

一般に魚類の筋肉中にシュウ酸の存在することはすでに知られているが、その定量値やムツゴロウ、ワラスボのような季節的な変動の有無についての報告がない為、数種の魚類について比較を行なった。

従来、生物体に含まれるシュウ酸は栄養学的にはカルシウム吸収阻害因子の意味で検討され、また人体については生理及び病理化学的な面で若干の知見⁴⁾が得られているにすぎない。したがって、含量の著しく多いホーレンソウなどの植物体についての分析結果が多いため、併せて野菜類の数種と、鳥獣肉の含量も比較のため測定した。その結果は Table 2 に示す。

Table 2. シュウ酸含量

	食 品 名	夏 (mg%)	冬 (mg%)	備 考
魚	ムツゴロウ	120.0	2.0	新鮮物
	ワラスボ	40.0	0.5	〃
	アジ	31.0 (37)*	29.7 (36)	死後経過時間不明
	サバ	38.0 (35)	38.2 (45)	〃
	クロダイ	29.0	—	〃
肉	トビハゼ	20.0	—	新鮮物
	コイ	—	42.9	〃
	コイ (肝臓)	—	29.4	〃
鳥獣肉	鶏肉	—	20.0 (24)	死後経過時間不明
	牛肉	—	66.0 (79)	〃
植 物	フダンソウ	—	827.0	新鮮物
	ホウレンソウ	—	925.0	〃
	スイバ	—	900.0	〃
	ワラビ	—	80.2	〃
	セリ	—	43.0	〃
	タケノコ	—	55.4	〃

* () の数字は死直後は尚、代謝が行われているものと考え、コイを用いてシュウ酸含量の経時測定を行い、その比率を一応の目安として補正した値である。これは Fig. 3 を利用した。

これらの試料の分析は夏期または冬期の何れか1回または2回しか行なわなかった為、季節の変動があるとすれば、比較は困難かつ無意義なものとなるが、植物体については季節に抱らずほぼ文献値に近似した値が得られた。魚類は特殊なものを除き種類差による変動が比較的少なく、その差は 20mg%以内止まるが、ムツゴロウは夏期には特異的に高く、冬には逆に著しく低い値を示す。一方、ワラスボは夏期には他の魚種にほぼ近い値を

示すが、冬期には殆んど含有しなくなる。これに対しアジ *Trachurus japonicus*、サバ *Scomber japonicus* などの回遊性魚類ではこのような季節的変動は認められなかった。何れにしても、動物体内に含有されるシュウ酸量は植物体に比較するとムツゴロウの夏期含量を除くと栄養学的には殆んど問題にならぬ程度に低いものであるが、魚類の種類によって特異なものが存在することは生態生理化学的にも興味のあることである。

4. 死後経過時間によるシュウ酸含量の変動

前記の実験において、数種の試料は生魚の入手が可能であるが、回遊魚は何れも比較的新鮮なものを選んで使用したが、死後経過日数が不明な為、シュウ酸が生体内代謝終産物

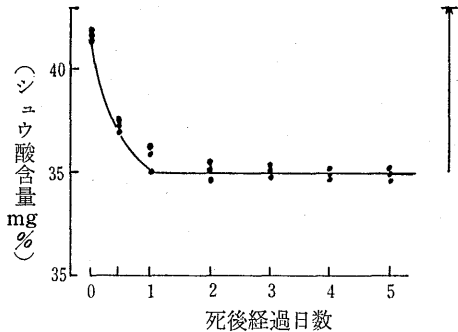


Fig. 3. コイ肉質中シュウ酸含量の死後経過時間による変動

として生成されるものであるから、死後の経過日による変動も予想され、このような変動があるとすれば回遊魚に季節変動があらわれなかった一因となる可能性もあると考え生きたコイを用い死後直ちに冷蔵庫中に保蔵して死後の含有量変動を調べた。その結果はFig. 3の如く、死後24時間までは減少をたどり、量的に7 mg%, 比率として20%の減少を示したが以後5日間以内は殆んど変動がなく一定値を保った。これは死亡直後には尚代謝が若干継続される為ではないかと思われるが、この程度の含量低下では死魚を試料としても回遊魚に季節的含量的変動がなかったとしてさしつかえないと考える。

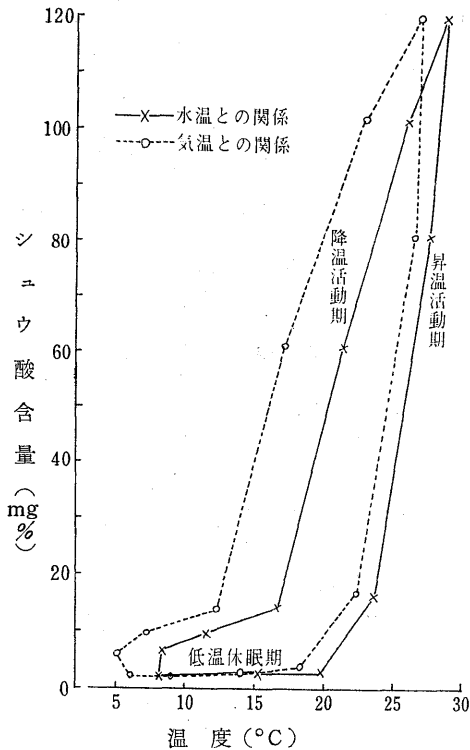


Fig. 4. 温度によるムツゴロウのシュウ酸含量年間変動

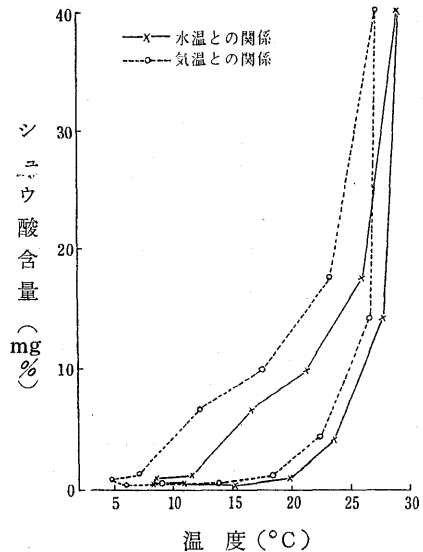


Fig. 5. 温度によるワラスボのシュウ酸含量年間変動

5. 環境温度とシュウ酸含量の関係

Table 1に示す測定結果と気温及び水温との関連性をみると、ムツゴロウでは Fig. 4 ワラスボでは Fig. 5 のような関係図が得られた。

ムツゴロウでは冬期（低温休眠期）には殆んどシュウ酸の生成が行なわれず、 20°C （気温、水温共）を越えて温度が上昇し始めると、急激なシュウ酸生成が見られ、最高気温、水温期を境として温度の低下と共に昇温期とは逆に急激な低下がみられるが、その低下率は上昇率に比較すると僅かに低い。水温 17°C 、気温 12°C を下がると低下率は殆んどなくなり、水温 8°C 、気温 5°C を限界として再び 20°C になるまでは殆んど生成が止まる。

一方、ワラスボでもほぼ同様の傾向をたどるが、初期昇温期、及び後期降温期の間、即ち、水温 25°C 前後以下ではシュウ酸生成量の増減はムツゴロウよりはるかに緩慢である。その他の時期は殆んど変りないが、昇温期上昇率と降温期下降率はムツゴロウよりは更に接近している。しかし量的にはムツゴロウの方がはるかに大きく現われている。何れにしても休眠期を除くと温度と含量との間には高、低の正相関が現われている。

6. 人為的飼育温度の変動によるシュウ酸含量の消長

上記の環境温度でみられる変動は成熟期による影響がどのように現われているか推測できない為、温度影響のみを確認する目的でコ

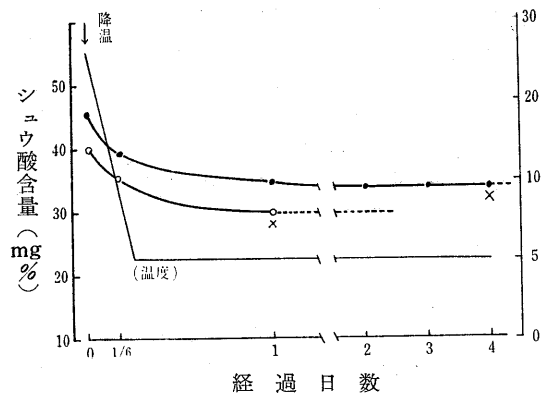


Fig. 6. 飼育温度によるシュウ酸含量の消長 (1) (●:コイ, ○:フナ ×印は死亡点を示す)

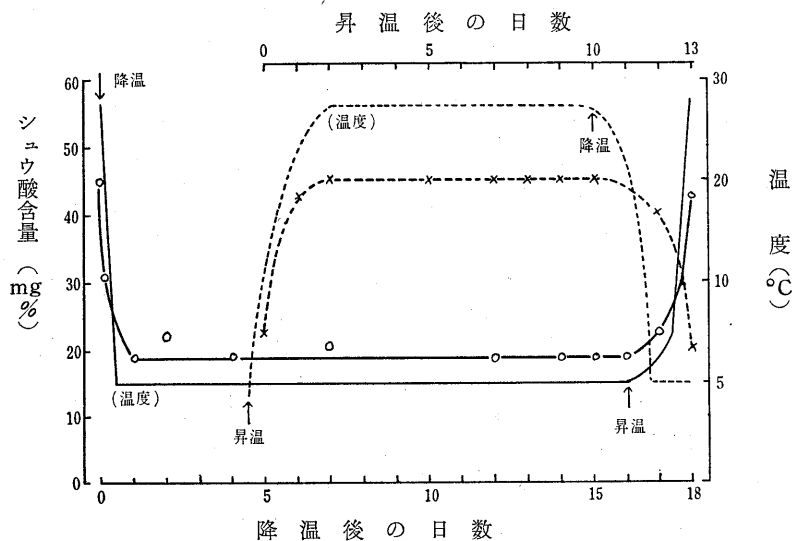


Fig. 7. 飼育温度におけるシュウ酸含量の消長 (2) (ドジョウ)

イ、フナ及びドジョウを用い人為的に飼育温度を変えた実験を行なった。その結果は Fig. 6 及び Fig. 7 に示す。

先づコイとフナを 27°C から 5°C まで 4.5°C/h の速度で温度を下げて飼育した場合には 1 日経過で比較的緩やかに含量の低下減少が認められ以後平衡に達した。しかし、温度急変の為コイは 4 日、フナは 1 日で死亡した。

同じ実験方法でドジョウを用いた場合には 1 日経過で 40% の減少率を示し、以後平衡に達した。16 日目に至って温度を徐々に上げてシュウ酸含量を測定したところ完全に 100% の回復を示した。また、試料魚の一部を採り出し、5 日間低温に保った後常温まで昇温させて 10 日後に再び降温させた場合、シュウ酸量は温度の昇降に従って増減を示した。このことよりシュウ酸含量が温度変化によるものである事を証明することができた。

考 察

ムツゴロウ、ワラスボは有明海特産の汽水魚であり、そのシュウ酸含量の季節的消長を測定したところ、回遊魚とは全く異なった変動を示すことを知った。すなわち、冬期休眠期にはシュウ酸の生成は殆んど行なわれていないが、一定水温に達し活動期には入ると急激な生成がみられ、酷暑期を境に逆に急激な低下をして、再び冬期休眠期に入る。この場合、昇温期と低温期でシュウ酸生成が始まり、または終る水温には 10°C 近い差がみとめられる。このような現象は、低温期では休眠による代謝の極端な低下により、活動期には代謝亢進に原因するものと一応考えられるが、一方昇温期と降温期で含量変動に若干差がみられる事と、月別変動の傾向よりみて単に活動期或は摂餌による代謝機能の変動のみをもって説明することは危険であり、また図に示されるように活動期の数度の温度差が生成量に端的な変動を与えるとは考えられない。産卵期を頂点としてシュウ酸含量が大巾に増減していることも考えると、生態、生理化学的に更に他の因子が加わっていないとは断言できない⁵⁾。しかし、変動の主因が温度による活動量にあるとすれば、ムツゴロウ、ワラスボ特有の現象でなく、淡水性底棲魚をはじめ、コイ、フナ等冬期活動量の少ないものにも認められる可能性がある。この意味では人為的に飼育温度を変えた場合、ドジョウでは明らかに温度と含有量との間に正の相関々係が確認され、コイ、フナについてもほぼ同様の傾向のあることを認めた。

要 約

BERGERMAN & ELLIOT のシュウ酸定量法を若干改変した変法により汽水性、淡水性及び回遊性の魚類数種のもの肉質中シュウ酸含量とその経年消長を測定した。併せてシュウ酸含有量の温度の変動による影響について考察し、次の如き結果を得た。

- 1) ムツゴロウ、ワラスボの如き汽水魚におけるシュウ酸平均含有量の周年消長の様相は極めて良く類似し、両者共 8 月に最高、3 月に最低値を示す。
- 2) 回遊性のアジ、サバについての季節的変動は認められない。
- 3) 魚肉中のシュウ酸含量は極めて少なく栄養学的には問題にならない。
- 4) 棲息環境温度とシュウ酸含量については休眠期を除き正の相関が認められる。
- 5) 魚肉中のシュウ酸含有量は温度による魚類の活動状況に支配される公算が非常に大きく、成熟度には比較的左右されないものと考えられる。

尚, 本論文の一部要旨は第18回, 日本栄養・食糧学会及び昭和39年度日本水産学会秋季大会において講演発表した。

文 献

- 1) 山添義隆: 長崎造船短大学報, No. 2, 6 (1958).
- 2) 山添義隆: 日本化学会, 化学関係学協会連合会昭和37年度秋季研究発表大会講演.
- 3) BERGERMAN, J., and J. S. ELLIOT: *Anil. chem.*, 27, 1014 (1955).
- 4) HOPPE-SEYLER and THEREELDER: *Handbuch d. physiol. u. path. chem, Analyse*, 10. Aufl. V, 183, Springer (1953).
- 5) 池田静徳・佐藤守: 昭和39年度, 日本水産学会秋季大会講演.